Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität.

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Bayr. Julius Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt von

Joseph Schmidt

aus Würzburg.

Würzburg 1936

Buchdruckerei Richard Mayr.

Referent:

Geheimer Regierungsrat Professor Dr. O. Dimroth.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. und 14. Dez. 1935.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549803_0127

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Geheimrat Dimroth in der Zeit von Juli 1933 bis Dezember 1935 ausgeführt.

Für das mir erwiesene Wohlwollen sowie für die vielseitige Unterstützung möchte ich an dieser Stelle Herrn Geheimrat Dimroth meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Darstellung des Camphersulfonhydrochinons	11
Darstellung des Camphersulfonchinons	11
Darstellung des Campherthiols	22
Darstellung des Campherthiochinons	23
Darstellung des Campherthiohydrochinons	25
Drehung des Camphersulfonchinons	14
Drehung des Campherthiochinons	26
Geschwindigkeit des Camphersulfonchinons + Camphersulfonhydrochinon	16
Geschwindigkeit des Camphersulfonchinons + Benzohydrochinon	20
Geschwindigkeit des Camphersulfonchinons + Monochlorhydrochinon	21
+ Äthylchinon	36
Geschwindigkeit des Campherthiohydrochinons + Campherthiochinon	28
Geschwindigkeit des Campherthiohydrochinons + Benzochinon	31
+ Nitrophenylthiochinon	32
+ Phenylchinon	33
+ Äthylchinon	36
+ Toluchinon	35
+ p Hylochinon	38
Potential des Campherthiochinon	27
Zusammenstellung der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten	5
Zusammenstellung der Potentiale versch. Chinone	10

Theoretischer Teil.

Bei Messungen von Hydrierungs- und Dehydrierungsgeschwindigkeiten, wie sie von O. Dimroth und Mitarbeitern[1]) seit einer Reihe von Jahren am hiesigen Institut ausgeführt wurden, konnte eine Beziehung zwischen Affinität und Geschwindigkeitskonstante aufgefunden werden, die besagte, daß der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten einer Hydrierungs- oder Dehydrierungsreaktion ein und desselben Stoffes mit Chinonen verschiedenen Potentials dem Potential der verwendeten Chinone proportional war. Schindler[2]) fand bei der Umsetzung von o-Tolylphenyl-semikarbazid mit Chinonen verschiedenen Potentials die zunächst rein empirische Beziehung:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = m\ (E_2\text{-}E_1)$$

wobei k_2 und k_1 die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweier Dehydrierungen mit den Chinonen der Potentiale E_2 und E_1 bedeuten. Der Wert für den Proportionalitätsfaktor m zeigte gute Konstanz und betrug für diese Meßreihe 13.9. Auch in anderen Meßreihen konnte die Gültigkeit obiger Beziehung gezeigt werden, so bei der Bestimmung der Dehydrierungsgeschwindigkeiten von Dihydro-kollidindikarbonsäureester bezw. Dihydrophenyl-lutidin-dikarbonsäureester mit Chinonen[3]) und bei der Messung der Hydrierungsgeschwindigkeiten von Hexanitro-azobenzol mit Hydrochinonen[4]). Der Wert für m war bei den einzelnen Messungen verschieden und betrug für erwähnte Stoffpaare 25,5 bezw. 24 und 16,1. Stoffe solcher Art, die der angegebenen Beziehung folgten, wurden „dynamisch homolog" genannt.

Wie bereits erwähnt, war dieser Befund zunächst ein rein empirischer. Nun konnte O. Dimroth ableiten[5]), daß für den Fall idealer Symmetrie von Hin- und Rückreaktion der Faktor m den Wert 17,2 annimmt. Wie man sieht, liegen die gefundenen Werte um diesen Grenzwert herum. Die Abweichung der angegebenen Werte hat u. a. ihren Grund darin, daß die betrachteten Umsetzun-

1) Schindler, Diss. 1930 und Dumpert, Diss. 1931. Hecksteden, Diss. 1931.
2) Schindler, Diss. 1930.
3) Dumpert, Diss. 1931.
4) Hecksteden, Diss. 1931.
5) O. Dimroth, Zeitschr. f. angew. Chemie 46. 571. (1933).

gen nicht ideal symmetrisch sind, denn man hat ja beispielsweise einmal in der einen Richtung die Hydrierung eines Azokörpers, in der anderen Richtung die Hydrierung eines Chinons.

Die Aufgabe nun, die in vorliegender Arbeit gestellt war, bestand darin

zunächst den Wert für m an einer möglichst ideal-symmetrischen Reaktion zu bestimmen,

sodann zu sehen, wie sich die Geschwindigkeitskonstante k_0, für den besonderen Fall daß K = 1, der Abfall der freien Energie A also = 0, der Meßreihe einordnete.

Eine Reaktion von idealer Symmetrie ist die gegenseitige Hydrierung und Dehydrierung von Chinonen mit Hydrochinonen. Für derartige Umsetzungen waren jedoch die bisher gebrauchten Methoden für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht brauchbar. Die kolorimetrische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist hier nicht möglich, da viele Chinone ungefähr die gleiche Farbe besitzen, die Farbe der Reaktionslösung während der Kinetik also keine Aenderung erfährt. Auch die Bestimmung durch Titration wie Hecksteden[6]) sie anwandte, indem er bei der Reaktion

Hexanitro-azobenzol + Hydrochinon = Hexanitrohydrazobenzol + Chinon.

die Konzentration des jeweiligen Hydrochinons durch oxydimetrische Titration bestimmte, unter Verwendung eines geeigneten Indikators, der auf vorhandene Hydrazo-verbindungen nicht ansprach, muß bei einer ideal symmetrischen Reaktion versagen. Der Kunstgriff, den man nun benutzte, um trotzdem zum Ziele zu kommen, war ebenso einfach, wie elegant. Man macht den einen Reaktionsteilnehmer z. B. das Chinon optisch aktiv und kann so, ohne weiteren Eingriff während der Reaktion, den zeitlichen Umsatz an der Drehungsänderung verfolgen. Voraussetzung für die Brauchbarkeit eines solchen Stoffes für Kinetiken ist:

1. Chinon und Hydrochinon müssen eine genügend große Drehungsdifferenz aufweisen, um in diesen Intervall eine Kinetik mit ausreichender Genauigkeit messen zu können.
2. Chinon und Hydrochinon müssen in Eisessig hinreichend löslich und längere Zeit haltbar sein.

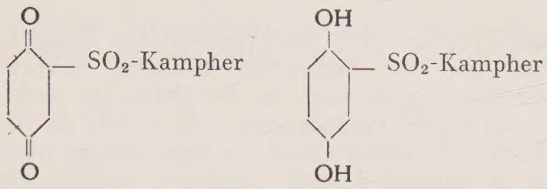
Bekannt und im hiesigen Institut dargestellt[7]) war hierfür das später auch von Hunter und Kvalnes[8]) benützte Kamphersulfon-chinon und das zugehörige Hydrochinon,

---

6) Hecksteden, Diss. 1931.

7) Merkel, Diss. 1934.

8) W. H. Hunter und D. E. Kvalnes, Journ. Amer. Soc. 54, 2896 (1932).



das bei der leichten Zugänglichkeit von d und l Kampfer durch Anlagerung von Kamphersulfinsäure an Benzochinon in guter Ausbeute erhalten werden konnte. Durch Oxydation der beiden optischen Antipoden konnten dann die zugehörigen Chinone dargestellt werden.

Drehung[9]) der beiden Stoffe in Eisessig bei 20^0

d Kamphersulfonchinon: $[\alpha]_D^{20} = + 180{,}1^0$

d Kamphersulfonhydrochinon: $[\alpha]_D^{20} = + 29{,}71^0$

Dies entspricht einer Drehungsdifferenz in 1/100 molarer Lösung bei vollkommenem Umsatz von $0{,}97^0$, ein Intervall in dem sich gut Messungen ausführen lassen.

Versuchsergebnisse:

I. d Kamphersulfon-chinon + l Kamphersulfonhydrochinon
k = 0,0432 Δ E = 0

II. l Kamphersulfon-chinon + d Kamphersulfonhydrochinon
k' = 0,0226 Δ E = 0

III. d Kamphersulfon-chinon + l Kamphersulfonhydrochinon
k = 0,0442 Δ E = 0

IV. l Kamphersulfon-chinon + d Kamphersulfonhydrochinon
k' = 0,0293 Δ E = 0

V. d Kampfersulfon-chinon + Benzohydrochinon
k = 33,9 Δ E = 98 mV

VI. d Kamphersulfon-chinon + Monochlorhydrochinon
k = 41 Δ E = 82 mV.

Die Reinheit des d Kamphersulfon-chinons in Kinetik I war 95,6%, die des l-Chinons 96,1% (Kinetik II). Die Übereinstimmung der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist sehr schlecht. Zurückgeführt wurde dies auf die Unreinheit der Substanz. Da das Chinon

9) W. H. Hunter und D. E. Kvalnes finden für Benzol als Lösungsmittel d Kamphersulfon-chinon $[\alpha]_{5461}^{27} = + 305{,}5^0$. d Kamphersulfonhydrochinon $[\alpha]_{5461}^{27} = + 46{,}5^0$.

noch einige Tropfen einer stark verdünnten Bleitetra-azetat-lösung verbrauchte, ehe der zugesetzte Indikator (Dibromtolidin) umschlug, war die Verunreinigung des Präparats wohl zum größten Teil nicht oxydiertes Hydrochinon. Aber dies dürfte keine so großen Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten verursachen. Leider ließ sich dieses Chinon nicht gut umkristallisieren, sondern nur aus seiner benzolischen Lösung mit Petroläther fällen. Eine Erhöhung der Reinheit konnte durch öfteres Umfällen nicht erzielt werden. Auch Versuche, das Chinon aus seinem Hydrochinon, das vollkommen rein erhalten werden konnte, mit Hilfe anderer Oxydationsmittel wie Bleidioxyd, Silberoxyd, Bichromatschwefelsäure, im reinen Zustand zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Es gelang, die Reinheit des d Kamphersulfonchinons auf 98,8%, die des l Chinons auf 97,3% zu steigern, aber wie man aus der Zusammenstellung ersieht (Kinetik III), war das von geringem Einfluß auf den Verlauf der Messungen. Die Stoffe, die den Verlauf der Reaktion viel stärker beeinflußten, aus dem Präparat zu entfernen, gelang nicht. Wie man aus Kinetik V und VI erkennen kann, verläuft die Kinetik VI trotz der geringeren Potentialdifferenz rascher als Kinetik V. Aus diesen Gründen und weil Sulfone, wohl infolge sterischer Hinderung, auch sonst aus der Reihe fielen, wurden keine weiteren Messungen mit diesem Stoff ausgeführt, sondern es sollten Versuche unternommen werden, ein anderes optisch aktives Chinon darzustellen, das diese Nachteile nicht besaß. Man dachte bei der Auswahl dieses Stoffes zunächst an das analog gebaute Kampherthiochinon. Da sich Merkaptane ebenso wie Sulfinsäuren an Chinone anlagern, so mußte dieser Stoff durch Anlagerung von Kampher-ß-thiol an Benzochinon darstellbar sein. Es gelang auch, diesen Stoff auf dem angegebenen Wege darzustellen. Das Potential dieses Kampher-thiochinons von — 57,4 mV lag recht günstig, weil zu beiden Seiten dieses Wertes eine Reihe von Chinonen bekannt war, die zu Messungen verwendet werden konnten. Infolge dieses so günstig gelegenen Potentials, war es zum ersten Male möglich, Hydrierungs- und Dehydrierungs-Geschwindigkeiten an einem Stoff zu messen. Ein Nachteil dieses Körpers war die geringe Drehungsdifferenz zwischen Chinon und Hydrochinon.

d Kampherthio-chinon: $[\alpha]^{20}_{6240}$ — 12,93° in Eisessig und
d Kampherthiohydro-chinon: $[\alpha]^{20}_{6240}$ + 9,42°

In 1/100 molarer Lösung beträgt dieser Unterschied im 2 dm Rohr gemessen 0,13°, eine Differenz, innerhalb deren man eine Kinetik noch messen konnte. Am Polarisationsapparat ließen sich hundertstel Grade noch genau ablesen und dies ist auch der Betrag, bei dem man mit dem Auge, einen Unterschied gerade noch erkennen konnte. Wegen der intensiv roten Färbung dieses Chi-

nons wurde bei einer Wellenlänge von ca. 6240 Å. E. gemessen (Mikrometerschraube am Polarisationsapparat auf 7,05).

	E_0	E	K	k	k'	log k	log k'
1.	0	57,4	93,86	14,2	0,1513	1,1523	0,1798—1
2.	—19	38,4	20,87	6,47	0,310	0,8109	0,4913—1
3.	—28	29,4	10,24	6,20	0,6054	0,7924	0,7821—1
4.	—55	2,4	1,21	2,56	2,115	0,4082	0,3254
5.	—57	0,4	1,03	2,70	2,622	0,4314	0,4186
6.	—57,4	0,0	1,00	2,64	2,64	0,4216	0,4216
7.	—113	55,6	0,0123	0,4223	34,38	0,6256—1	1,5363

1. = Kampherthiohydrochinon + Benzochinon
2. = „ + p-Nitrophenylthio-chinon
3. = „ + Phenylchinon
4. = „ + Toluchinon
5. = „ + Aethylchinon
6. = „ + Kampherthiochinon
7. = „ + p-Xylochinon.

Nur im Falle des Aethylchinons konnte Hin- und Rückreaktion gemessen werden. In den anderen Fällen wurde die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion aus der Gleichgewichtskonstanten und der Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion errechnet.

Trägt man nun den Logarithmus von k bezw. k' in Abhängigkeit vom Potential auf (siehe Anlage!), so sieht man, daß die Schindler'sche Beziehung ganz gut erfüllt ist. Auch der Wert von k_0 (Autorazemisierung) ordnet sich der Meßreihe gut ein. Ermittelt man den Wert für m aus der Gleichung, so erhält man

m = 13,5 für Hinreaktion und m = 20,8 für Rückreaktion, wobei k_2 und k_1 die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierungen vom Benzochinon und p-Xylochinon bedeuten.

Nun halte ich es wohl für möglich, daß die Abweichungen von dem theoretischen Wert 17,2 einzig und allein auf Meßfehler zurückzuführen sind. Der Unterschied der Drehung zwischen Chinon und Hydrochinon ist bei den verwendeten Substanzen recht gering. Die Drehungsänderung während der Reaktion betrug in 0,01 molarer Lösung $0{,}13^0$ bei vollständigem Umsatz. Wenn man in diesem kleinen Intervall eine Kinetik mißt, und dabei mit einem Ablesefehler von $0{,}01^0$ rechnen muß, so ergeben sich schon recht beträchtliche Schwankungen in den Geschwindigkeitskonstanten, wie folgendes Beispiel zeigen möge.

(d Hydrochinon + Toluchinon).

t Minut.	α_t	kt	k
2	0,05	3,978	1,99
4	0,045	8,164	2,04
6	0,04	13,1	2,185

Da zur Zeit t = 2 min. alle drei α Werte innerhalb der Fehlergrenzen der Ablesung liegen, könnte die Konstante für diesen Zeit punkt folgende Werte annehmen:

1,99 4,08 6,55

Zwar machen diese Meßfehler gegen Mitte der Reaktion weniger aus und heben sich zum Teil gegenseitig auf, trotzdem sind aber die Schwankungen die ± 0,01° hervorrufen können, groß genug, um die Abweichung des Wertes m von 17,2 zu bedingen.

Weiterhin sind derartige Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen außerordentlich empfindlich gegen Katalyse. Um derartige katalytische Einflüsse auszuschalten, mußten an die Reinheit der Substanz große Anforderungen gestellt werden. Soweit möglich, wurden die Stoffe sublimiert, im anderen Fall mehrmals aus frisch destillierten Lösungsmitteln (meist über P_2O_5) umkristallisiert, wobei für Messungen nur die erste Kristallisation verwendet wurde. Als Lösungsmittel diente nur Eisessig, der in einer Quarzapparatur destilliert war und in Quarzgefäßen aufbewahrt wurde. Trotzdem ist es natürlich leicht möglich, daß noch Katalysatoren vorhanden waren, da man ja kein Kriterium hat, dies zu entscheiden.

Denkbar wäre weiterhin, daß die Beschaffenheit des Lösungsmittels nicht ohne Einfluß auf den Gang der Reaktion ist. Bei der Verschiedenheit der Substituenten (Kampher-S-Gruppe im Gegensatz zu verhältnismäßig kleinen Gruppen, wie CH_3, C_2H_5, C_6H_5 ...) wären Unterschiede in der Solvatbildung leicht erklärlich und vielleicht ist die Abweichung von m auch so zu deuten.

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten.

Die untersuchten Reaktionen gehorchen der Gleichung der bimolekularen Reaktion. Im Prinzip sind alle Reaktionen umkehrbar. Wenn trotzdem ab und zu die Gleichung der nicht umkehrbaren Reaktion zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten herangezogen wurde, so liegt das daran, daß das Gleichgewicht sehr stark auf der anderen Seite gelegen war (97—100%).

a) Gleichung der nicht umkehrbaren Reaktion.

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$$

$$k = \frac{1}{at}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right) \text{ bezw. } k = \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right)\frac{1}{t_2-t_1}$$

b) Gleichung der umkehrbaren Reaktion

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2 - k'\,x^2 \quad \text{wobei} \quad \frac{k}{k'} = K$$

$$\frac{2\,a\,kt}{\sqrt{K}} = \ln \frac{\sqrt{K} + \frac{x}{a-x}}{\sqrt{K} - \frac{x}{a-x}}$$

Führt man an Stelle der Konzentration die Drehungen ein, so ergibt sich

$$\alpha_t = \alpha_1 - n\alpha_1 + n\alpha_2$$

wobei α_1 die Drehung des angewandten Chinons, α_2 die des daraus entstehenden Hydrochinons bedeutet oder umgekehrt. n ist der Bruchteil der umgesetzten Stoffmenge.

$$an = x$$

Setzt man in obige Gleichungen ein, so ergibt sich:

a) Nicht umkehrbare Reaktion.

$$\text{I.} \quad akt = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_t - \alpha_2} - 1$$

bezw. wenn nicht von t = 0 an gerechnet wird

$$\text{II.} \quad \frac{akt}{\alpha_1 - \alpha_2} = \frac{1}{\alpha_{t2} - \alpha_2} - \frac{1}{\alpha_{t1} - \alpha_2}$$

b) Umkehrbare Reaktion.

$$\text{III.} \quad \frac{2\,akt}{\sqrt{K}} = \ln \frac{\sqrt{K} - 1 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_t - \alpha_2}}{\sqrt{K} + 1 - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_t - \alpha_2}}$$

Gleichung zur Berechnung der Selbstrazemisierung.

K = 1; k = k'

$$\alpha_t = \alpha_1 + \alpha_2 - 2n\,(\alpha_1 + \alpha_2)$$

$$\text{IV.} \quad 2\,a\,k\,t = \ln \frac{\alpha_o}{\alpha_t} \quad \text{bezw.}$$

$$\text{V.} \quad 2\,a\,k\,(t_2 - t_1) = \ln \frac{\alpha_{t1}}{\alpha_{t2}}$$

Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich aus der Affinität der Reaktion.

$$E_{Ch\ I} - E_{Ch\ II} = -\frac{R\,T}{n\,F} \ln K$$

$$\log.\ K = \frac{\Delta\,E}{29{,}1} \text{ für } T = 293^0; \qquad E \text{ ist in m-V auszudr.}$$

Potentiale der in dieser benutzten Chinone.

Gemessen in Eisessig, bezogen auf Benzochinon = 0.

	mV	gemessen von
Chinonkamphersulfon	+ 98	Merkel, Diss. 1934.
Monochlorchinon	+ 16	Schütz, Diss. 1924.
Benzochinon	0	
p-Nitrophenylthiochinon	— 19	Kraft, Diss. 1932.
Phenylchinon	— 28	Keßler, Diss. 1935.
Toluchinon	— 55	Keßler, Diss. 1935.
Aethylchinon	— 57	Keßler, Diss. 1935.
Kampherthiochinon	— 57,4	diese Arbeit, S. 27
p-Xylochinon	— 113	Keßler, Diss. 1935.

I. Experimenteller Teil.

I. Messungen mit Kamphersulfon-chinon.

Darstellung von d-Kamphersulfon-hydrochinon.

Das Kamphersulfon-hydrochinon wurde ebenso wie das Chinon nach einer von Merkel am hiesigen Institut ausgearbeiteten Vorschrift auf folgendem Wege erhalten: 4,4 g d-Kamphersulfinsäure werden in der Reibschale mit einigen Tropfen Wasser übergossen und 2,2 g im Vakuum sublimiertes Benzochinon zugesetzt. Das Ganze wird kräftig verrieben, bis die Masse zu einem Klumpen erstarrt. Nun wird Wasser zugegeben und fein gepulvert. Der Brei wird alsdann abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Wasser oder Benzol + ⅓ Volumen Hexahydrotoluol umkristallisiert. F. 163°.

Man erhält so 5—6 g reines Hydrochinon, das in weißen Nädelchen kristallisiert, in Eisessig und Alkohol leicht, in Benzin und Ligroin schwer löslich ist. Auf dem gleichen Weg konnte auch das l Kamphersulfon-hydrochinon erhalten werden.

Reinheitsbestimmung des Kamphersulfonhydrochinons. 47,6 mg d-Kamphersulfon-hydrochinon wurden in ca. 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer ca. 0,01 molaren Bleitetraacetat-Lösung titriert. (Log. f = 0,9610). Als Indikator diente Dibromtolidin, der am Neutralpunkt in das grüne Merichinoid übergeht.

Verbraucht: 14,65 ccm. ber. 14,68 ccm.
56,2 mg l-Kampher-sulfon-hydrochinon.
Verbrauchen 17,31 ccm ber. 17,33 ccm.

Die beiden Präparate waren vollkommen rein.

Oxydation des d-Kamphersulfon-hydrochinons zum Chinon.

2 g Kamphersulfon-hydrochinon werden in 30 ccm trockenen Benzol warm gelöst; nach dem Erkalten gibt man 3 g Bleitetraacetat zu und schüttelt, bis die Reaktion beendet ist. Man filtriert und versetzt das Filtrat mit Wasser, um unverändertes Bleitetraacetat zu zerstören. Man filtriert nochmals, schüttelt die Benzollösung zur Entfernung der Essigsäure mit konz. $KHCO_3$-Lösung, trennt ab, schüttelt nochmals mit Wasser, trennt abermals ab und trocknet die Benzollösung sorgfältig mit Natriumsulfat. Dann destilliert man aus der warmen Lösung das Benzol im Vakuum zum großen Teil ab und versetzt die noch warme Lösung mit Petroläther bis zur Trübung. Das Chinon kristallisiert in gelben Blättchen aus. Ausbeute 1 g. F. 130°. Das Chinon ist leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol und löst sich schwer in Benzin und Petroläther.

Analog wurde aus dem l-Kampher-sulfon-hydrochinon das entsprechende Chinon dargestellt.

Da das in Eisessig gelöste Chinon noch einige Tropfen einer Bleitetra-acetatlösung verbrauchte, ehe der zugesetzte Indikator umschlug, mußte das Chinon noch unangegriffenes Hydrochinon enthalten. Das Hydrochinon konnte aber bei Kinetikmessungen nicht stark stören, da es ja sowieso bei der Messung entstand, deshalb wurden Kinetik I und II mit solchen etwas unreinen Substanzen ausgeführt. Die Übereinstimmung der Messungen war jedoch sehr schlecht, sodaß eine weitere Reinigung der Substanz erforderlich war. Deshalb wurden andere Oxydationsmittel zur Darstellung herangezogen.

Oxydation des Kamphersulfon-hydrochinons mit Bleidioxyd[10]).

5 g Kamphersulfon-hydrochinon werden in Benzol kalt gelöst und Bleidioyd in dreifachem Überschuß zugesetzt. Die Mischung wurde in einer Rollflasche 5 Std. lang auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Dann filtriert man zweimal durch das gleiche Filter, dampft den größten Teil des Benzols im Vakuum weg und versetzt die noch warme Lösung mit Petroläther. Das so erhaltene Chinon wurde noch zweimal in Benzol aufgenommen und mit Petroläther langsam gefällt. Reinheit: 93,5%.

Auch bei zweitagelangem Schütteln und Zusatz von Natriumsulfat, um das gebildete Wasser zu binden, konnte kein wesentlich reineres Produkt erhalten werden.

Oxydation des Kamphersulfon-hydrochinons mit Silberoxyd[10]).

5 g Kamphersulfon-hydrochinon werden in absolutem Äther gelöst und Silberoxyd in 3fachem Überschuß zugegeben. Die Lösung wird 10 Std. lang auf der Schüttelmaschine gut durchgeschüttelt; man filtriert und engt den Äther im Vakuum ein, bis sich an der Wand der Saugflasche gelbe Kristalle abscheiden. Man schüttelt öfters um, bis die Kristallisation ziemlich weit fortgeschritten ist, dampft aber den Äther nicht ganz ein. Man saugt ab und wäscht mit eiskaltem Äther kurz nach.

Oxydation des Kampher-sulfon-hydrochinons mit $Na_2Cr_2O_7$.

3 g Kamphersulfon-hydrochinon werden in 30 ccm Eisessig gelöst und 50 ccm Wasser langsam zugegeben. Die Lösung wurde unter Eiskühlung turbiniert. Das Hydrochinon darf dabei nicht auskristallisieren. Dann setzt man die erforderliche Menge einer eisgekühlten Natriumbichromatlösung ziemlich rasch zu, nachdem man

10) Hunter und Kvalnes, Journ. Amer. Soc. 54, 2871 (1932).

sich zuvor ein paar Impfkristalle im Reagenzglas verschafft hat. Das Chinon fällt alsbald in dicken Klumpen aus, die Ausbeute an rohem Chinon beträgt 70—80% der Theorie. Das erhaltene Chinon wurde gründlich mit Wasser gewaschen und gut getrocknet, dann wurde es mit Benzol aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Reinheit 92%.

Versuche, das Hydrochinon mit Bleietra-azetat in Eisessiglösung zu oxydieren, führten deshalb nicht zum Ziel, da es nicht möglich war, das gebildete Chinon aus dem Eisessig zu isolieren. Weder starkes Verdünnen mit Wasser, noch Ausäthern führte zum Ziel.

Durch Nachbehandeln des mit Bleitetra-azetat dargestellten Chinons mit Silberoxyd in Äther konnte ein Chinon mit einer Reinheit von 98,8% erhalten werden, das für rein angesehen werden konnte und für die weiteren Messungen benützt wurde. (Kinetik III, V, VI).

Das analoge l-Kamphersulfon-chinon besaß nur eine Reinheit von 97,3% (Kinetik IV).

Reinheitsbestimmung des Kamphersulfon-chinons. (jodometr.)

90,6 mg d-Kamphersulfon-chinon (M.G. 322,2) wurden in 10—20 ccm Eisessig gelöst und etwas fein gepulvertes Kaliumjodid zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wurde mit n/20 Natriumthiosulfat (log f = 0,0068) titriert. Verbraucht 10,77 ccm n/20 $Na_2S_2O_3$ ber. 11,25 ccm. Dies entspricht 95,6% ± 1%.

Das Chinon wurde mit Benzol aufgenommen, mit Tierkohle versetzt, filtriert und mit Petroläther gefällt. Diese Prozedur wurde noch zwei mal wiederholt.

94,8 mg verbrauchen 11,28 ccm ber. 11,77 ccm. Reinheit 95,9%.

Die Reinheit des l-Kamphersulfon-chinons betrug 96,1%.

116,7 mg verbrauchen 13,92 ccm ber. 14,49 ccm.

Titration des durch Oxydation mit Bleidioxyd erhaltenen Chinons.

86,1 mg verbrauchen 10,0 ccm ber. 10,69 ccm, dies entspricht 93,5%.

Die Reinheit des durch Oxydation mit Silberoxyd dargestellten Kamphersulfon-chinons betrug 98,2% ± 1%.

81,2 mg verbrauchen 9,88 ccm ber. 10,08 ccm.

Das Chinon konnte als rein angesehen werden und die Kinetiken III, IV, V, VI wurden mit diesem Präparat ausgeführt.

Bestimmung der Drehung des Kamphersulfon-chinons und des Kamphersulfon-hydrochinons in Eisessig.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung bereitet, die $^1/_{50}$ molar war, die Drehung in dieser Konzentration bestimmt, nach der Messung

wurde die Lösung auf 0,01 molar verdünnt und die Drehung nochmals gemessen. Die angeführten Werte sind Mittelwerte aus je 10 Ablesungen. Die Temperatur des Meßrohrs wurde auf 20° gehalten. Gemessen wurde bei dem gelben Licht der Natriumlinie (5893 Å E) Die angegebenen Werte beziehen sich auf das 2 dm Rohr.

135,4 mg d-Kamphersulfon-chinon gelöst in 21 ccm.

$$\frac{m}{50}\ \alpha = +2{,}44^0;\ \frac{m}{100}\ \alpha = +1{,}20^0.$$

Später wurde für das reinere Produkt (98,8%) gefunden
1/50 m α = + 2,32° 1/100 m α = 1,16°.
148 mg l-Kampher-sulfon-chinon gelöst in 23,08 ccm
1/50 m α = — 2,42° 1/100 m α = — 1,21°.
Für das reinere Produkt
1/50 m α = — 2,33°; 1/100 m α = — 1,16°.
157,1 mg d-Kamphersulfon-Hydrochinon gelöst in 24,22 ccm
1/50 m α = + 0,385°; 1/100 m α = + 0,19°.
87,7 mg l-Kamphersulfon-hydrochinon gelöst in 13,52 ccm
1/50 m α = — 0,385°; 1/100 m α = — 0.185°.

Man erhält also für das spezifische Drehungsvermögen:

d-Kamphersulphon-chinon	$[\alpha]_D^{20} = +180{,}1°$	$[\alpha]_{5461}^{27} = +305{,}5°$
l-Kampher-sulphon-chinon	$[\alpha]_D^{20} = -180{,}1°$	$[\alpha]_{5461}^{27} = -305{,}5°$
d-Kamphersulfon-hydrochinon	$[\alpha]_D^{20} = +29{,}71°$	$[\alpha]_{5461}^{27} = +46{,}5°$
l-Kampher-sulphon-hydrochinon	$[\alpha]_D^{20} = -29{,}71°$	$[\alpha]_{5461}^{27} = -46{,}5°$

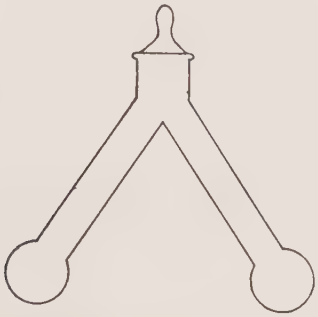
Die Angaben in der letzten Spalte beziehen sich auf die von Hunter und Kvalnes gefundenen Werte für Benzol als Lösungsmittel, gemessen bei dem Licht der grünen Hg-Linie.

Das Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel diente Eisessig, da dieser in früheren Arbeiten schon verwendet wurde und da auch die Potentiale in diesem Lösungsmittel bestimmt worden waren. Da der gewöhnliche Eisessig Spuren von Kupfer enthielt, die die Reaktion stark katalysierten, wurde nur „Eisessig indifferent gegen Chromsäure" Merk benutzt, der nochmals in einer Quarzapparatur destilliert war und in einem Quarzkolben aufbewahrt wurde. Der Wassergehalt des Eisessigs wurde aus seiner Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Diese lag bei 15,6—15,7°, was einer Konzentration von 99,5% entspricht. Verwendet wurde nur Eisessig einer Fabrikationsnummer (73 286), sodaß die gleichartige Beschaffenheit des Lösungsmittels sichergestellt war.

Die Gefäße.

Weil in früheren Arbeiten festgestellt worden war, daß der Eisessig, der längere Zeit in Glasgefäßen aufbewahrt wurde, Stoffe aus diesen herauslöste, die die Reaktion katalysierten, mußten alle Gefäße, die längere Zeit mit der Reaktionslösung in Berührung waren, aus Quarz sein. Dies gilt besonders für das Mischgefäß und das Reaktionsrohr.



Mischgefäß

Das Reaktionsgefäß war ein 2 dm Quarzrohr mit zwei an den Enden aufgeschliffenen planparallelen Quarzplatten, die durch leichten Druck mit 4 Schrauben angepreßt wurden.

Die Konzentration war bei allen ausgeführten Messungen in Mischung 0,01 mol., die Reaktionstemperatur betrug immer 20°.

Arbeitsweise. In zwei Sendnerkölbchen wurden die beiden Komponenten eingewogen und aus einer Bürette soviel Eisessig zufließen lassen, daß die Konzentration der beiden Reaktionsteilnehmer 1/50. molar war. Dann wurden mit einer Quarzpipette je 7 ccm der beiden Lösungen in die beiden Schenkel des Mischgefäßes pipettiert. Bei der leichten Löslichkeit der meisten Chinone und Hydrochinone in Eisessig waren die beiden Stoffe meist rasch gelöst. War einmal einer der Reaktionsteilnehmer schwer löslich, so wurde er in einem Quarzsendnerkölbchen eingewogen und zur 1/50 Molarlösung gelöst. Vom Erwärmen der Lösung wurde, wenn irgendwie möglich, abgesehen. Dann wurde das Mischgefäß in den Thermostaten gebracht. Das Polarisationsrohr wurde durch dauerndes Umspülen mit Thermostatenwasser auf konstante Temperatur gebracht. Der Temperaturausgleich erforderte ungefähr 20—30 Min. Nur so konnte das Auftreten von Schlieren vermieden werden. Das Mischgefäß wurde sodann aus dem Thermostaten genommen, kräftig durchgeschüttelt und die Lösung langsam in das Polarisationsrohr eingefüllt. Nur bei langsamem Füllen kann man das Auftreten von Luftblasen im Rohr vermeiden. Die Zeit vom Mischen bis zur ersten Messung schwankte zwischen 0,5—2 Min.

Das Reaktionsrohr wurde nach Beendigung der Messung mehrmals mit über P_2O_5 destilliertem Aceton ausgespült, und mit Aceton gefüllt bis zur nächsten Messung stehen lassen. Nichtdestilliertes Aceton enthält Kathalysatoren. Mischgefäße und Sendnerkölbchen wurden mit Chromschwefelsäure gereinigt, oft mit heißem destilliertem Wasser ausgespült und im Trockenschrank getrocknet.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Kinetik I.

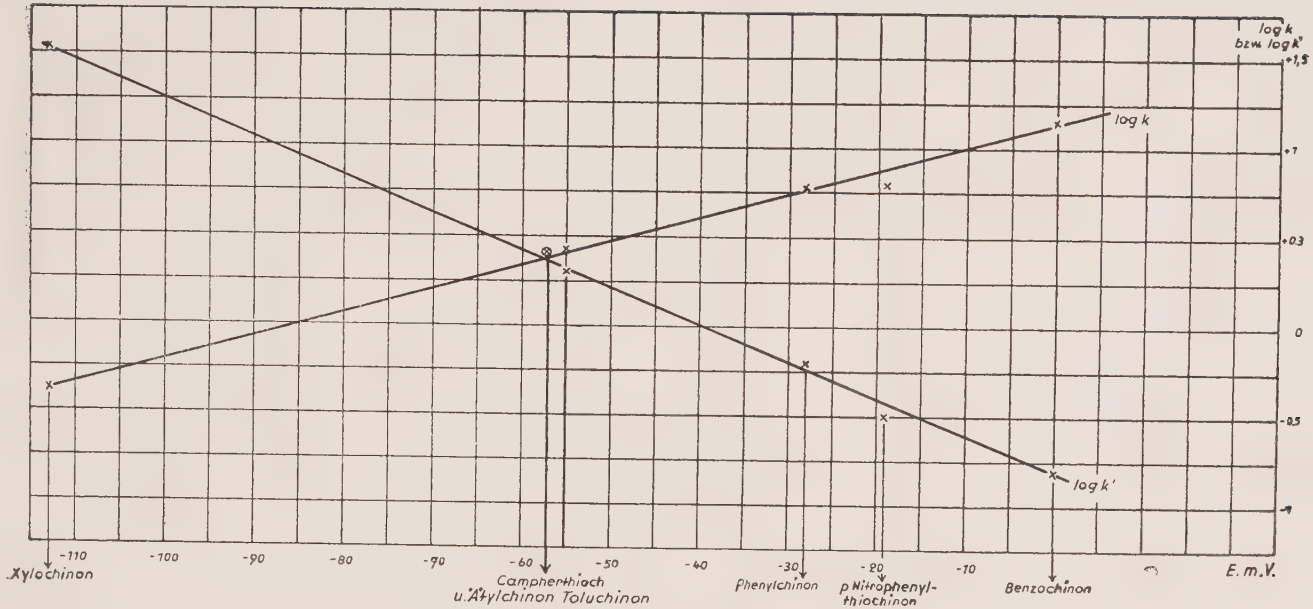
d-Kamphersulfonchinon + l-Kamphersulfonhydrochinon.

t min.	α_t	$\frac{1}{t}(\log \alpha_0 - \log \alpha_t)$
0	0,83	
5	0,83	
10	0,82	(530) · 10^{-6}
15	0,81	(706)
25	0,805	(532)
35	0,795	(534)
45	0,795	(415)
60	0,78	(450)
75	0,775	397
105	0,755	392
135	0,74	369
195	0,70	379
255	0,66	390
340	0,625	363
400	0,59	370
460	0,56	372
520	0,53	375
640	0,48	370
745	0,44	371
910	0,38	373
1360	0,26	371
1600	0,21	372
1960	0,16	365
2860	0,06	399
3040	0,04	(436)
		Mittel = 0,000376

k = 0,0433.

Die Abweichungen am Anfang der Kinetik erklären sich daraus, daß die Fehlergrenze der Ablesung sich am Anfang am stärksten bemerkbar macht.

Berechnung nach Gleichung IV.


log k
bzw. log k'
+1,5
+1
+0,3
0
-0,5
-1
log k
log k'
-110
-100
-90
-80
-70
-60
-50
-40
-30
-20
-10
E. m.V.
Xylochinon
Campherthiach
u. Äthylchinon Toluchinon
Phenylchinon
p Nitrophenyl-
thiochinon
Benzochinon

Kinetik II.

l-Kamphersulfon-chinon + d-Kamphersulfonhydrochinon.

t min	α_t	$\frac{1}{\Delta t}$ (log α_{t1} − log α_{t2})
1 (t_1)	— 0,96	
5	0,95	(922) · 10^{-6}
10	0,945	(690)
20	0,94	(450)
30	0,935	(384)
50	0,93	(277)
80	0,92	232
120	0,91	194
200	0,895	153
300	0,855	169
400	0,82	171
500	0,785	174
600	0,745	183
700	0,715	183
850	0,67	184
900	0,66	181
1000	0,62	190
1360	0,52	193
1400	0,51	193
1500	0,49	195
1600	0,465	194
1800	0,42	199
2000	0,375	204
2200	0,335	208
2400	0,30	214
2900	0,24	208
3200	0,195	216
3500	0,16	222
4300	0,10	228
4500	0,08	(240)
4800	0,07	(237)
		Mittel = 0,000195

k = 0,0226.

Berechnung nach Gleichung V.

Kinetik III.

d-Kamphersulfon-chinon + l-Kamphersulfonhydrochinon.

t min	α_t	$\frac{1}{\Delta t}$ (log α_{t1} − log α_{t2})
2 (t_1)	0,94	
50	0,90	378 · 10^{-6}
75	0,885	350
100	0,86	386
125	0,85	350
150	0,835	343
200	0,80	350
250	0,76	369
310	0,72	374
360	0,685	382
400	0,66	384
500	0,61	376
600	0,55	382
700	0,50	392
800	0,45	400
900	0,42	390
1000	0,375	399
1400	0,26	398
1500	0,24	395
1600	0,215	400
1700	0,20	395
1800	0,185	392
2000	0,155	391
2140	0,14	386
2320	0,115	410
2500	0,10	389
2930	0,07	385
3000	0,065	387
3250	0,05	392
3400	0,045	389
3600	0,04	382
4400	0,015	409
		Mittel = 0,000384

k = 0,0442.

Berechnung nach Gleichung V.

Kinetik IV.

l-Kamphersulfon-chinon + d-Kamphersulfonhydrochinon

t min	α_t	$\frac{1}{\Delta t}(\log \alpha_{t1} - \log \alpha_{t2})$
1 (t_1)	—0,96	
90	0,91	$259 \cdot 10^{-6}$
120	0,90	234
180	0,87	238
300	0,82	228
450	0,75	261
660	0,675	232
900	0,595	230
1080	0,54	232
1335	0,46	239
1740	0,30	233
2040	0,26	234
2190	0,24	275
2850	0,16	273
2880	0,15	280
3090	0,14	270
3240	0,115	284
3390	0,10	289
3645	0,085	289
4320	0,04	(321)
4685	0,03	(301)
		Mittel = 0,000254

k = 0,0293.

Berechnung nach Gleichung V.

Kinetik V.

d-Kamphersulfonchinon + Benzohydrochinon.

Das für die Kinetik benützte Benzohydrochinon wurde erst aus verdünnter Salzsäure und dann noch dreimal aus gut ausgekochtem und mit Kohlensäure gesättigtem Wasser umkristallisiert. Aufbewahrt wurde es in einer braunen mit Salzsäure ausgekochten Rollflasche.

Aus der Potentialdifferenz von 98 mV errechnet sich die Gleichgewichtskonstante K = 2400, d. h. der Umsatz beträgt 98%. Die Gleichung der nicht umkehrbaren bimolekularen Reaktion ist noch zulässig.

t min	α_t	a k
2,17	0,75	336 · 10^{-3}
2,50	0,72	330
3,83	0,69	332
3,75	0,64	310
4,75	0,57	327
5,75	0,535	315
6,75	0,50	316
7,75	0,47	318
8,75	0,44	329
9,75	0,42	329
10,75	0,40	336
11,75	0,38	349
12,75	0,37	344
13,75	0,36	342
14,75	0,35	342
15,75	0,34	347
16,75	0,33	354
17,75	0,32	364
18,75	0,31	378
20,00	0,30	390
		Mittel = 0,339.

k = 33,9

Berechnet nach Gleichung I.

Kinetik VI.

d-Kamphersulfonchinon + Monochlor-hydrochinon.

Die Potentialdifferenz beträgt 98 — 16 = 82 mV. Daraus errechnet sich die Gleichgewichtskonstante K = 657,7, der Umsatz beträgt also 96,4%. Mit Ausnahme des letzten Endes der Reaktion ist die Gleichung der nicht umkehrbaren Reaktion noch zulässig. Das für die Kinetik verwendete Chlorhydrochinon wurde zweimal im Vakuum sublimiert.

t min	α_t	a k
2	0,75	364 · 10^{-3}
3	0,64	386
4	0,58	311
5	0,56	324
6	0,52	324
7	0,465	360
8	0,43	385
9	0,40	403
10	0,38	410
11	0,355	442
12	0,34	455
13	0,325	475
15	0,31	471
17	0,295	484
20	0,28	490
25	0,26	(514)
30	0,25	(506)
40	0,23	(581)
		Mittel = 0,41

k = 41.

Berechnung nach Gleichung I.

II. Messungen mit Kampherthiochinon.

Darstellung von Kampher-β-thiol.

Nach einer Vorschrift von Drumond und Gibson[11]).

12 g ölige Sulfinsäure wurden vorsichtig in eine heftig siedende Mischung von 20 g granulierten Zinn und 500 ccm konz. Salzsäure zugegeben und das Ganze sofort mit Wasserdampf destilliert. Das Merkaptan, das im Kühler erstarrt, war mit etwas einer flüchtigen Zinnverbindung vermischt, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol entfernt werden konnte. Ausbeute 5 g. Weit geringere Ausbeuten wurden mit Zink, Aluminium oder Nickel anstelle von Zinn erhalten.

Nach dieser Vorschrift konnte das Kampherthiol dargestellt werden. Die Ausbeuten waren meist schlechter als angegeben. Auch die Vorschrift von Lowry und Donington[12]) konnte keine bessere Ausbeute liefern.

Im Laufe der weiteren Arbeit erwies es sich als nötig, dieses Kampherthiol in größerer Menge und besseren Ausbeuten darzustellen. Versuche mit amalgamierten Metallen konnten die Ausbeuten nicht wesentlich heraufsetzen. Nun fand sich in der Literatur eine Methode der Reduktion von Sulfochloriden zu Thiolen, die Zinke und Eismayer[13]) zur Darstellung des β-Naphthylmerkaptans aus dem Sulfochlorid anwandte. Diese Vorschrift wurde mit kleinen Änderungen zur Darstellung des Kampherthiols benützt und lieferte je nach der Güte des verwendeten Zinkstaubs 60—70% der Theorie an Kampherthiol.

Darstellung von d-Kampher-β-thiol aus dem Sulfochlorid.

100 g Sulfochlorid werden in einem 3-Ltr.-Rundkolben in 300 ccm Alkohol gelöst und 2 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Dann wurden unter dauerndem Umschwenken des Kolbens nach und nach 100 g Zinkstaub eingetragen. Dabei kühlt man öfters mit Eiswasser, die Temperatur soll 40° nicht überschreiten. Nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist, rührt man noch ½ Std. gut durch, dann gibt man weitere 100 g Zinkstaub zu und läßt unter dauerndem Rühren und Kühlen 100 ccm Salzsäure zufließen. Man läßt nun 1—2 Tage stehen, schüttelt öfters durch und destilliert dann das Gemisch mit Wasserdampf, wobei das Thiol im Kühler erstarrt. Man kristallisiert aus Alkohol um, den in der Mutterlauge verbleibenden Rest fällt man durch Zusatz von etwas Wasser. Ausbeute 40—50 g F. 66°.

---

11) Drumond und Gibson, Journ. Chem. Soc. (1926), 3075.
12) Lowry und Donington, Journ. Chem. Soc. 83, 479.
13) Zinke und Eismayer, B. 51, 755 (1918).

Auf demselben Weg erhält man aus dem l-Kamphersulfochlorid das entsprechende l-Kampherthiol.

Darstellung des d-Kampherthio-chinons.

5 g Kampherthiol werden in einer Reibschale mit 25 ccm Wasser übergossen, dem 1 ccm Eisessig zugesetzt war. Man verreibt das Thiol gut und gibt 6 g frisch sublimiertes Benzochinon auf einmal zu und verreibt weiter. Die Farbe, die von orange nach hellbraun übergeht, wird allmählich dunkler und schließlich schwarz. Man läßt noch eine Weile stehen, wobei die Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Man spült diesen Brei in ein Becherglas und gibt etwa 1 Ltr. Wasser zu und rührt öfters durch. Man dekantiert, ersetzt das Wasser durch warmes und schließlich durch heißes Wasser und saugt dann ab. Auf der Nutsche verbleibt eine hellrote Masse, die man im Exsikkator trocknet. Dieses Auswaschen des bei der Reaktion gebildeten Benzochinhydrons muß man oft und sorgfältig machen, da sonst beim Übergießen der Masse mit heißem Wasser diese schmierig wird. Man erhält so 5—8 g an rohem Chinon.

Zur Reinigung löst man das erhaltene Chinon in möglichst wenig siedendem Methylalkohol und läßt in einer Kältemischung (evtl. Äther Kohlensäure) auskristallisieren, nachdem man sich im Reagenzglas ein paar Impfkristalle verschafft hat. Ausbeute 3—4 g, F. 130—131°.

Das Chinon kristallisiert in intensiv rot gefärbten Kristallen aus.

Andere Darstellungsmethode des Kampherthio-chinons.

Um von vorneherein ein reineres Chinon zu erhalten, wurde das Lösungsmittel, in dem die Anlagerung des Thiols an Benzochinon vor sich geht, variiert. Ausgegangen wurde immer von dem Mengenverhältnis 1 Mol Thiol auf 2 Mole Benzochinon, weil das gebildete Hydrochinon von einem weiteren Mol Benzochinon zum Kampherthio-chinon oxydiert wurde. Beide Substanzen wurden feingepulvert, soweit nicht eine Lösung benutzt wurde. Zunächst wurde Methylalkohol als Lösungsmittel verwendet. Das Thiol wurde in Methylalkohol gelöst, das Benzochinon rasch zugesetzt und gut verrieben. Die anfangs dünnflüssige Masse wurde bald zäher und schließlich fast fest. Die dunkelrot gefärbte Masse wurde dann auf einem Glasfilter abgesaugt und 3 mal mit eiskaltem Äther durchfeuchtet und wieder rasch abgesaugt. Man erhielt ein rotes pulveriges Produkt, das zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert wurde.

Auch Eisessig eignete sich gut als Lösungsmittel. Das Thiol wurde in Eisessig gelöst, Chinon zugegeben. Nach einiger Zeit versetzt man mit Wasser, wobei sich das Kampherthio-chinon kristallin

abschied. Es wurde gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Die Reinheit des Produktes war 98% und ließ sich auch des öfteren umkristallisieren und steigern. Das Kampherthio-chinon ist tief rot gefärbt; leicht löslich in Eisessig, Benzol, Methylalkohol, schwer in Wasser, Benzin und Petroläther.

Auf demselben Weg konnte auch das l-Kampherthiochinon erhalten werden.

Reines Kampherthio-chinon aus dem Hydrochinon.
Oxydation mit Silberoxyd.

0,5 g Kampherthio-hydrochinon werden in 50 ccm Äther gelöst und 2,4 g Silberoxyd zugegeben. Dann wird mindestens eine Viertelstunde lang gut durchgeschüttelt, und zweimal durch dasselbe Filter filtriert. Der größte Teil des Äthers wird alsdann im Vakuum weggedampft. Die ausgeschiedenen Kristalle werden auf einem Glasfilter filtriert. Nach dem Trocknen bringt man die Kristalle in siedenden, reinen Methylalkohol (20 ccm) filtriert und läßt langsam erkalten. Das Chinon kristallisiert in schönen, tief rot glänzenden Blättchen aus. F. 131,5°.

Oxydation mit Benzochinon.

Da das Silberoxyd nur langsam oxydiert, und die Oxydation nicht immer glatt verläuft, wurde später an Stelle des Silberoxyds Benzochinon verwendet. Als Lösungsmittel diente Methylalkohol oder Eisessig, die beide gleich gut geeignet waren. Verwendet wurden 0,5 g Benzochinon auf 1 g Kampherthio-hydrochinon in ca. 20 ccm Lösungsmittel. Die Reaktion ist bald beendet. Das gebildete Chinon wird mit Wasser gefällt, dann gut mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und wie oben aus reinem Methylalkohol umkristallisiert.

Um zu entscheiden, ob bei der Anlagerung des Thiols an Benzochinon ein oder zwei Moleküle Thiol sich angelagert haben, wurde der Schwefelgehalt der Verbindung bestimmt.

Schwefelbestimmung nach Carius des Kampherthio-chinons.

136,9 mg Kampherthio-chinon ergaben 106,7 mg Bariumsulfat. Dies entspricht 10,70% S berechnet 11,05%, bei Anlagerung von 1 Mol Kampherthiol.

Bei Anlagerung von 2 Mol Kampherthiol errechnet sich der Schwefelgehalt zu 13,58%.

Herstellung einer Titantrichlorid-lösung.

100 ccm der käuflichen Titantrichlorid-lösung wurden zu einer ausgekochten und im Wasserstoffstrom wieder erkalteten Lösung von 2,5 Ltr. Wasser und 200 ccm rauchender Salzsäure zugesetzt.

Die Bestimmung des Faktors wurde mit einer Lösung von Benzochinon (ca. 50 mg) in Eisessig (30 ccm) unter Zusatz von Natriumacetat (3 g) ausgeführt. Als Indikator diente eine 0,01 molare Methylenblaulösung in Eisessig, die mit Zinkstaub in die Leukoverbindung übergeführt wurde. 2—3 Tropfen werden zu der Lösung des Chinons zugefügt und bis zur Entfärbung titriert.

Reinheitsbestimmung des Kampherthio-chinons.

1. Verwendet wurde das durch die Anlagerung des Thiols an Benzochinon erhaltene Produkt nach einmaliger Umkristallisation.
47,1 mg d-Kampherthio-chinon verbrauchen 31,85 n/100 $TiCl_3$. Ber. 32,45 ccm
Dies entspricht 97,3%.
49,7 mg l-Kampher-thio-chinon verbrauchen 33,45 ccm. Ber. 34,26 ccm (97,7%).

2. Verwendet wurde das aus dem Hydrochinon dargestellte Kampherthiochinon.
48,37 mg d-Kampherthio-chinon verbrauchen 33,33 ccm. Ber. 33,33 ccm.
44,88 mg l-Kampherthio-chinon verbrauchen 30,88 ccm Ber. 30,93 ccm (99,82%).

Reduktion des Kampherthio-chinons zum Hydrochinon.

Um das Kampherthio-chinon zu reduzieren, erwiesen sich eine Reihe von Reduktionsmitteln als geeignet. Am glattesten verlief die Reduktion mit Zinnchlorür in ätherischer Lösung. Dagegen gelang es nicht, das gebildete Hydrochinon zu isolieren. Man erhielt eine schwach gelb gefärbte ölige Masse, die sich nicht kristallisieren ließ. Um ein kristallisiertes Hydrochinon zu erhalten, wurde folgendermaßen verfahren.

2 g Kampherthio-chinon werden in 20 ccm Benzol gelöst, 10 ccm einer ca. 3 molaren Zinnchlorür-lösung zugesetzt und solange turbiniert, bis die Lösung vollkommen farblos geworden war, was ungefähr 1 Std. lang währt. Dabei scheidet sich manchmal ein Teil des gebildeten Hydrochinons aus. Man saugt auf einem Glasfilter ab, Rückstand, sowie Filtrat enthalten das Hydrochinon. Vom Filtrat trennt man die Zinnchlorür-lösung ab, gibt 50 ccm Wasser zu, schüttelt das Benzol damit aus und trennt wieder ab. Die Benzollösung trocknet man mit Natriumsulfat (unter Zusatz von etwas Bikarbonat) und engt das Benzol im Vakuum ein. Dann fällt man das Hydrochinon mit Petroläther. Den Rückstand der ersten Filtration trocknet man gut, vereinigt ihn mit dem aus dem Filtrat erhaltenen Produkt und trägt das Ganze in siedendem Tetrachlorkohlen-

stoff ein. Man erhält so weiße Kristallnädelchen, die auf dem Filter leicht rosa aussehen. Man kristallisiert nochmals aus Benzin (Sp. 80—90°) um. Das so erhaltene Produkt ist vollkommen rein und lange Zeit haltbar.

Ausbeute 1,3—1,5 g F. 124,7—125°.

Das Hydrochinon ist in Benzol, Äther, Alkohol, Aceton sehr leicht, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Ligroin schwer löslich.

Reinheitsbestimmung des Kampherthio-hydrochinons.

63,8 mg d-Kampherthio-hydrochinon werden in Eisessig gelöst und mit Bleitetraacetat titriert mit Dibromtolidin als Indikator.

Verbraucht 21,82 ccm m/100 (Bleitetra.) ber. 21,84 ccm.
60,1 mg l-Kampherthio-hydrochinon verbrauchen 20,56 ccm. ber. 20,58 ccm.
83,1 mg l-Kampherthio-hydrochinon verbrauchen nach 15 Std. 28,27 ccm ber. 28,44 ccm.

Bestimmung der Drehung des Kampherthio-chinons und des Kampherthio-hydrochinons.

Gemessen wurde im 2 dm Quarzrohr in Quarzeisessig bei 20°. Das gelbe Licht der Natriumlinie wurde von der intensiv rot gefärbten Chinonlösung fast vollkommen absorbiert. Die Messung der Drehung, ebenso wie alle späteren Messungen wurden daher bei einer Wellenlänge von ca. 6240 Å.E. ausgeführt. Dies entspricht einer Stellung der Mikrometerschraube am Monochromator auf 7,05.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 10 Messungen.

79,69 mg d-Kampherthio-chinon gelöst in 13,73 ccm.
m/50 d-Kampherthio-chinon $\alpha = -0{,}15°$ $[\alpha]_{6240}^{20} = -12{,}93°$.
81,2 mg l-Kampherthio-chinon gelöst in 13,68 ccm
m/50 l-Kampherthio-chinon $\alpha = +0{,}15°$
87,2 mg d-Kampherthio-hydrochinon gelöst in 14,92 ccm
m/50 d-Kampherthio-hydrochinon $\alpha = +0{,}11°$; $[\alpha]_{6240}^{20} = +9{,}42°$
96,3 mg l-Kampherthio-hydrochinon gelöst in 16,47 ccm
m/50 l-Kampherthio-hydrochinon $\alpha = -0{,}11°$.

Sind die Reaktionsteilnehmer in Mischung 0,01 molar und ist der Umsatz vollständig, so beträgt die Drehungsänderung während der Messung maximal 0,13°.

Potentiometrische Bestimmung des Potentials von Kampher-thio-chinon.

Gemessen wurde in Eisessig mit Benzochinhydron als Bezugselektrode (näheres Keßler, Diss. 1935).

Vorgelegt wurden 10 ccm m/50 Kampher-thio-hydrochinon in Eisessigschwefelsäure. Gemessen wurde bei 20°.
Kapazität = 0,7 Mikrofarad.

ccm m/50 Chinon	E gemessen	E_0 berechnet
10	— 57,49	— 57,49
15,5	51,27	56,81
20	48,50	57,26
30	43,55	57,12
35	41,47	57,30

Vorgelegt wurden 10 ccm m/50 Kampher-thio-chinon.

ccm m/50 Hydrochinon	E gemessen	E_0 berechnet
10	— 57,58	— 57,58
15	62,75	57,62
20	66,62	57,68
30	71,92	58,39

Vorgelegt wurden 10 ccm m/50 Kampherthio-hydrochinon.

ccm m/50 Chinon	E gemessen	E_0 berechnet
1	86,33	— 57,27
2	78,02	57,68
3,33	71,02	57,17
5	65,73	56,98
10	57,06	57,06

Als Mittel aller gemessenen E_0-Werte ergibt sich $E_0 = -57{,}4$ mV.

Das Potential des Kampher-thio-chinons liegt also bei — 57,4 mV bezogen auf Benzochinon.

Messungen mit Kampherthio-chinon.

Die Konzentration der Reaktionsteilnehmer war bei allen folgenden Messungen in Mischung 0,01 molar.

l-Kampherthio-chinon + d-Kampherthio-hydro-chinon.

Kinetik I.

t min		α_t	$1/\Delta t \, (\log \alpha_{t1} - \log \alpha_{t2})$
1		(0,10)	
2		(0,09)	
3	(t_1)	0,08	
4		0,075	(28,0) · 10^{-3}
5		0,07	(29,0)
8		0,06	25,0
10		0,055	23,3
15		0,045	20,8
20		0,035	21,1
30		0,02	22,2
45		0,01	21,5
60		0,00	—
			Mittel 22,3 · 10^{-3}

k = 2,57.

Kinetik II.

2		0,085	
3		0,075	
4		0,07	
5	(t_1)	0,06	
7		0,055	18,9 · 10^{-3}
10		0,045	25,0
15		0,035	23,4
20		0,03	20,0
25		0,025	19,0
30		0,02	19,0
40		0,015	17,2
50		0,00	—
			Mittel 0,021

k = 2,42.

Berechnung nach Gleichung V.

d-Kampherthio-chinon + l-Kampherthio-hydro-chinon.

Kinetik III.

t min	α_t	$1/\Delta t$ (log α_{t1} − log α_{t2})
1	— 0,12	
2	0,105	
3 (t_1)	0,09	
5	0,085	(12,4) · 10^{-3}
7	0,08	(12,7)
10	0,07	15,6
15	0,06	14,7
20	0,05	15,0
30	0,035	15,2
40	0,025	15,0
50	0,01	(20,4)
60	0,00	—
		Mittel 0,0151

k = 1,74.

Kinetik IV.

1	— 0,10	
2 (t_1)	0,09	
3	0,08	(51,1) · 10^{-3}
5	0,075	26,4
10	0,06	22,0
15	0,045	23,2
20	0,035	22,8
25	0,025	24,1
30	0,02	23,3
40	0,01	25,0
50	0,00	—
		Mittel 0,0238

k = 2,74

Berechnung nach Gleichung V.

Die folgenden Messungen wurden alle mit 5 g eines reinen Präparats ausgeführt, das aus einer einheitlichen Kristallisation stammte.

Kinetik V.

l-Kampherthio-chinon + d-Kampherthio-hydrochinon.

t min	α_t	$1/\Delta t\ (\log \alpha_{t1} - \log \alpha_{t2})$
2	0,125	
3	0,11	
4 (t_1)	0,095	
5	0,08	$(74,6) \cdot 10^{-3}$
6	0,075	(51,3)
10	0,07	22,1
15	0,05	25,3
20	0,04	23,4
30	0,02	26,0
40	0,015	22,2
50	0,01	21,2
60	0,00	—
		Mittel 0,0233

$k = 2,68.$

Berechnung nach Gleichung V.

Kinetik VI.

l-Kampherthio-hydrochinon + Benzochinon.

α_1 = (m/100 l-Hydro) = — 0,055°; Δ E = 57,4 mV
α_2 = (m/100 l-Chin.) = + 0,075°; K = 93,86

$\sqrt{K}$ = 9,688 daraus errechnet sich das Gleichgewicht zb 90,6% Umsatz.

t min	α_t	l/t (log Z − log N)
1	— 0,05	(36) · 10^{-4}
2	0,03	(107)
2,5	0,025	(108)
3	0,015	133
3,5	0,01	136
4	0,005	140
5	0,00	131
6	+ 0,005	129
7	0,01	128
8	0,015	132
10	0,02	124
12	0,025	120
15	0,03	114
20	0,04	125
25	0,045	124
30	0,048	120
40	0,05	(101)
		Mittel 127,2 · 10^{-4}

k' = 0,1512 log k' = — 0,8205
k = 14,2 log k = 1,1520

Berechnung nach Gleichung III.

Wobei Z den Zähler und N den Nenner des auf der rechten Seite auftretenden Bruches der angegebenen Gleichung bedeutet.

Kinetik VII.

p-Nitrophenyl-thiochinon + l-Kampherthio-hydrochinon

p-Nitrophenyl-thiochinon: Potential = — 19 mV.

ΔE = 38,4 mV. Daraus errechnet sich K zu 20,87 und $\sqrt{K}$ = 4,57. Das Gleichgewicht liegt bei 82,04%.

t min	α_t	1/t (log Z − log N)
2	— 0,05	(38) · 10^{-4}
3	0,04	(82)
4	0,03	113
5	0,025	114
6	0,02	117
7	0,015	122
8	0,01	126
11	0,00	128
13	+ 0,005	127
15	0,01	129
20	0,02	134
25	0,025	127
30	0,03	127
40	0,035	117
50	0,04	119
65	0,045	124
100	0,05	(137)
		Mittel 0,0123

k = 6,47.

Berechnung nach Gleichung III.

Kinetik VIII.

d-Kampherthio-hydrochinon + Phenyl-chinon.

Phenyl-chinon: Potential — 28 mV.

ΔE = 29,4 mV. Daraus errechnet sich K zu 10,24 und $\sqrt{K}$ = 3,2. Das Gleichgewicht liegt bei 76,2%.

t min	α_t	1/t (log Z − log N)
1	0,05	(109) · 10^{-4}
2	0,04	176
3	0,035	165
4	0,03	162
5	0,025	163
6	0,02	167
7	0,015	174
10	0,005	172
12	0,00	168
15	— 0,005	159
17	0,01	166
20	0,015	166
30	0,02	(131)
40	0,025	(119)
60	0,03	(98)
80	0,04	(108)
		Mittel 0,0167

k = 6,15

Berechnung nach Gleichung III.

Kinetik IX.

d-Kampherthio-hydrochinon + Phenylchinon.

Phenyl-chinon: Potential — 28 mV.

ΔE = 29,4 mV. Daraus errechnet sich K zu 10,24 und $\sqrt{K}$ = 3,2. Das Gleichgewicht liegt bei 76,2%.

t min	α_t	1/t (log Z − log N)
1	0,045	222 · 10^{-4}
2	0,04	176
3	0,035	165
4	0,03	163
5	0,025	163
6	0,02	167
7	0,015	173
8	0,01	181
10	0,005	172
13	— 0,005	183
15	0,01	188
18	0,015	184
30	0,025	159
40	0,03	147
70	0,04	155
		Mittel 0,0170

k = 6,26

Mittelwert beider Messungen k = 6,20.

Berechnung nach Gleichung III.

Kinetik X.

d-Kampherthio-hydrochinon + Toluchinon.

Toluchinon Potential — 55 mV.

Δ E = 2,4 mV. Daraus errechnet sich K zu 1,21 und $\sqrt{K}$ = 1,1. Das Gleichgewicht liegt bei 52,4%.

t min	α_t	1/t (log Z — log N)
2	0,05	157 · 10^{-4}
4	0,045	161
6	0,04	174
10	0,03	192
20	0,02	152
30	0,01	152
50	0,00	140
70	— 0,005	130
		Mittel 0,0157

k = 1,99

Für folgende Kinetik wurde das Toluchinon an Quarz sublimiert.

Kinetik XI.

t min	α_t	1/t (log Z — log N)
1,5	0,05	(328) · 10^{-4}
2,5	0,045	259
4	0,04	258
5	0,035	286
7	0,03	286
10	0,025	243
12	0,02	250
15	0,015	248
20	0,01	228
25	0,005	220
30	0,00	233
40	— 0,005	228
60	0,01	221
		Mittel 0,0246

k = 3,12

Der Mittelwert beider Messungen k = 2,56

Berechnung nach Gleichung III.

Von Interesse war die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem Chinon zu bestimmen, das ungefähr dasselbe Potential besaß, wie das Kampherthio-chinon. Fast dasselbe Potential mit — 57 mV besaß das Äthylchinon. Der Unterschied von 0,4 mV liegt innerhalb der Meßgenauigkeit, sodaß bei der Berechnung der Kinetik das Potential der beiden Stoffe als gleich angenommen wurde. Zu erwarten war eine Geschwindigkeitskonstante von der Größe der Racemisierungsgeschwindigkeit.

Kinetik XII.

d-Kampherthio-chinon + Äthyl-hydrochinon.

$\Delta E = 0$; $K = 1$.

t min	α_t	l/t (log Z — log N)
1	— 0,07	$300 \cdot 10^{-4}$
2	0,065	311
2,5	0,06	387
3	0,055	450
4	0,05	440
5	0,045	445
7	0,04	390
10	0,035	331
15	0,03	265
20	0,025	238
25	0,02	230
35	0,01	248
45	0,005	260
		Mittel 0,0330

$k = 3,8$

Berechnung nach Gleichung IV.

Kinetik XIII.

d-Kampherthiochinon + Äthylhydrochinon.

$\Delta E = 0$; $K = 1$.

t min	α_t	1/t (log Z — log N)
1 (t_1)	— 0,07	
2	0,06	(669) · 10^{-4}
3	0,055	(523)
4	0,05	(487)
5	0,05	(385)
6	0,05	292
7	0,045	320
10	0,04	270
15	0,03	263
20	0,025	235
30	0,015	230
40	0,005	294
		Mittel 0,0286

k = 3,15

Kinetik XIV.

l-Hydrochinon-kampherthiol + Äthylchinon.

t min	α_t	1/t (log Z — log N)
3 (t_1)	— 0,005	
4	0,052	244 · 10^{-4}
5	0,048	296
6	0,045	291
10	0,04	198
15	0,03	219
20	0,025	201
25	0,02	200
30	0,015	208
45	0,005	248
60	0,00	—
		Mittel 234 · 10^{-4}

k' = 2,7

Berechnung nach Gleichung IV.

Kinetik XV.

d-Kampherthio-chinon + p-Xylohydrochinon.

ΔE = 55,6 mV. Daraus errechnet sich K = 81,41 und $\sqrt{K}$ = 9,022.

t min	α_t	1/t (log Z — log N)
0,5	— 0,05	(440) · 10^{-4}
1	0,04	350
1,5	0,03	333
2	0,02	332
2,5	0,015	331
3	0,01	324
4	0,00	330
5	+ 0,005	313
6	0,01	310
8	0,02	338
10	0,025	339
13	0,03	339
18	0,035	340
25	0,038	328
30	0,04	(366)
		Mittel 0,0331

k' = 34,38

Berechnung nach Gleichung III.

Kinetik XVI.

d-Kampherthio-chinon + l-Kampherthio-hydrochinon (katalysiert mit Methoxyphenolblau).

Die Konzentration des Katalysators war 10^{-5} d. h. auf 1000 Moleküle des Reaktionsgemisches kommt 1 Molekül des Katalysators.

t min	α_t	1/t (log Z — log N)
1	— 0,06	(336) · 10^{-3}
2	0,05	(207)
3	0,04	170
4	0,03	159
5	0,02	162
6	0,015	156
7	0,01	159
8	0,00	—
		Mittel 0,0161

$k = 18{,}6$

Berechnung nach Gleichung IV.

Die Reaktion geht also rund 7 mal rascher als ohne den Katalysator.

Darstellung der benützten Präparate.

Darstellung von d-Kamphersulfonsäure.

Literatur: Reychler Bl. 19. 120;
Houben 2. Bd. 1077.

Darstellung von d-Kamphersulfochlorid.

Literatur: Smiles, Hildich Soc. 19, 129.

Darstellung von d-Kamphersulfinsäure.

Nach einer von Merkel modifizierten Vorschrift von Hilditch Soc. 97, 1096.

25 g Natriumsulfit werden heiß in 60 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung, die dauernd in schwachem Sieden erhalten wird, nach und nach 12 g Sulfochlorid zugesetzt, im Verlauf von etwa ¼ Stunden. Nach Zugabe der ersten Portion gibt man 5—6 g Natriumbikarbonat zu, damit die von anfangs alkalisch nach sauer umschlagende Reaktion neutral gehalten wird. Wenn alles gelöst ist, kühlt man ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Man erhält eine milchige Emulsion, die viermal ausgeäthert wird. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Äther verjagt, worauf im Gefäß 7 g zunächst flüssiger Sulfinsäure zurückbleiben, die nach 3—4 Tagen im Vakuumexsikkator erstarrt.

Darstellung von Monochlor-chinon.

Das Monochlor-chinon wurde auf folgendem Wege dargestellt:

2-Chlor-4-nitrophenol dargestellt aus p-Nitrophenol nach Kollrepp Ann. 234. 3. wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Erp B. 58. 664 in das entsprechende p-Aminophenol übergeführt. Die Reduktion wurde mit Zinnchlorür in Eisessig durchgeführt (226 g $SnCl_2$: $2H_2O$ in 200 ccm konz. Salzsäure gelöst mit Wasser auf 300 ccm verdünnt). Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abfiltriert auf Ton abgepreßt und sofort in Bichromat-Schwefelsäure bei 0^0 zum Chinon oxydiert.

Das für die Kinetik verwendete Monochlor-hydrochinon wurde aus dem Chinon durch Reduktion mit schwefliger Säure in wäßriger Lösung erhalten. Die Lösung wurde eingedampft. Das erhaltene Hydrochinon 2 mal im Hochvakuum bei 100^0 sublimiert. F. 104^0.

Darstellung von Toluchinon.

40 g o-Toluidin werden in einer Mischung von 87 ccm conc. Schwefelsäure und 160 ccm Wasser gelöst. Zu der eisgekühlten Lösung gibt man unter Turbinieren 40 g fein gepulvertes Kaliumbichromat in kleinen Anteilen zu. Nach Beendigung der Reaktion (1—2 Std.) äthert man das Chinon aus.

Oxydation des Äthylhydrochinons zum Chinon.

Man löst 1 g Äthylhydrochinon in heißem Wasser, läßt etwas abkühlen und gibt zu der noch warmen Lösung soviel Ferrichlorid, bis die anfangs braune Färbung in gelb übergeht (2—3 g). Nach dem Erkalten äthert man die Lösung aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und dampft den Äther im Vakuum weg. Die zurückbleibenden Kristalle wurden zweimal im Hochvakuum an ein Quarzrohr, das ein Kohlensäureäthergemisch enthielt, bei Zimmertemperatur sublimiert. F. 68°.

Darstellung von p-Xylohydrochinon aus dem Chinon.

(nach einer Angabe von Heymann und Königs, Ber. 20. 2396).

7 g p-Xylochinon Kahlbaum (F. 123—125°) werden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 350 ccm heißem Wasser fein ausgefällt. Bei 50—60° werden nach und nach 17 g Zinkstaub eingetragen, wobei durch Außenkühlung die Temperatur unter 60° gehalten wird. Nach der Entfärbung wird zum Sieden erhitzt und in einer CO_2-Atmosphäre heiß in ein eisgekühltes Gefäß filtriert. Man saugt ab und erhält 6,2 g an rein weißen Hydrochinon. F. 213°.

Das für die Messung benützte p-Xylohydrochinon wurde nochmals aus über P_2O_5 destilliertem Toluol umkristallisiert. F. 214°.

Lebenslauf.

Ich wurde am 8. Februar 1909 zu Lohr/Main als Sohn des Bäckermeisters Leonhard S ch m i d t und seiner Ehefrau Dorothea Schmidt, geb. Gößwald geboren.

Ich besuchte das Realgymnasium zu Würzburg, wo ich im März 1930 die Reifeprüfung ablegte und begann im Sommersemester 1930 an der Universität Würzburg mit dem Studium der Chemie. Im März 1932 legte ich daselbst das erste chemische Verbandsexamen ab und im Juni 1933 das zweite chemische Verbandsexamen.

Vom Juli 1933 bis Dezember 1935 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.